

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. März 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/018637 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08B 11/20,
15/00

[DE/DE]; Marie-Juchacz-Str. 21, 55252 Mainz-Kastel
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09319

(74) Anwalt: BRUNDIN, Eike; Clariant Service GmbH,
Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843
Sulzbach (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. August 2002 (21.08.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, KR, MX, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 41 680.6 25. August 2001 (25.08.2001) DE

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAMMES, Alf

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A CELLULOSE ETHER OF LOW VISCOSITY BY MEANS OF ACID OXIDATIVE
DECOMPOSITION OF GROUND AND DRIED CELLULOSE ETHERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG NIEDERVISKOSER CELLULOSEETHER DURCH SAUER-OXIDA-
TIVEN ABBAU VON GEMAHLENEN UND GETROCKNETEN CELLULOSEETHERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the depolymerisation of cellulose ethers by means of acid oxidative decom-
position. The ground and dried cellulose ether is first gassed with gaseous acid or is sprayed with the solution of an acid, and is
brought into contact with an oxidant or a solution of an oxidant. It is then depolymerised at temperatures of between 50 and 120 °C
for between 0.01 and 10 hours and the acid is neutralised by adding a base. The water content of the reaction mixture during the
depolymerisation must not exceed 10 wt. %.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Depolymerisierung von Celluloseethern durch sauer-
oxidativen Abbau. Dabei wird der gemahlene und getrocknete Celluloseether zunächst mit gasförmiger Säure begast oder mit der
Lösung einer Säure besprüht, sowie mit einem Oxidationsmittel oder einer Lösung eines Oxidationsmittels in Kontakt gebracht.
Dann wird er bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 120°C für eine Zeit im Bereich von 0,01 bis 10 Stunden depolymerisiert und
anschliessend wird die Säure durch Zugabe einer Base neutralisiert, wobei der Wassergehalt des Reaktionsgemisches während der
Depolymerisation 10 Gew.-% nicht überschreiten darf.



WO 03/018637 A1

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung niederviskoser Celluloseether durch sauer-oxidativen Abbau von gemahlenden und getrockneten Celluloseethern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung niederviskoser Celluloseether durch Depolymerisierung mittels sauer-oxidativem Abbau von gemahlenden und getrockneten, also fertig konfektionierten Celluloseethern eines höheren Polymerisationsgrades.

Der Abbau von Celluloseethern mit hohen Polymerisationsgraden ist seit langem bekannt und kann auf mannigfaltige Art erreicht werden. Insbesondere der Abbau zu niedrigstviskosen Produkten hat dabei große Aufmerksamkeit auf sich gezogen, da diese Produkte unter anderem als Coating-Material für Pharmawirkstoffe oder Saatgut, aber auch z.B. als Schutzkolloid in der Emulsionspolymerisation, vorteilhaft eingesetzt werden können. Als niedrigstviskose Produkte werden im folgenden Celluloseether bezeichnet, deren Höppler-Viskosität, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C, ≤ 50 mPas beträgt.

Die zum Abbau von Celluloseethern eingesetzten Verfahren umfassen neben der sauer katalysierten hydrolytischen Spaltung der acetalischen Bindung u.a. den oxidativen Abbau sowie den Abbau durch energiereiche Strahlung oder Mikroorganismen/Enzyme.

Verfahren zum oxidativen Abbau von Celluloseethern werden unter anderem in der US-A-2 912 431, der US-A-4 316 982, der CH-B-461 455, der DE-A-20 16 203, der GB-B-953 944 und der DE-A-198 54 770 beschrieben.

In der US-A-2 912 431 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem Hypohalite, Peroxide oder Periodate Carboxymethylcellulosen in einem Gemisch mit wässrigem Alkohol bei 40 bis 80°C unter gleichzeitiger Bleichung abbauen.

Der Abbau von wasserfeuchten Celluloseethern mit einem Trockengehalt von 40 bis 75 Gew.-% mit Ozon/Luft/Sauerstoff-Gemischen bei 0 bis 60°C wird in der US-A-4 316 982 beschrieben.

Die CH-B-461 455 beschreibt ein Verfahren, bei dem der Celluloseether bei einem maximalen Wassergehalt von 75 Gew.-% mit 0,1 bis 10 gew.-%iger wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung gemischt wird. Das resultierende Gemisch wird dann bei 100 bis 250°C oxidativ abgebaut und getrocknet, bis das H₂O₂ verbraucht ist.

In der DE-A-20 16 203 wird ein Verfahren zum Abbau von Celluloseethern beschrieben, bei dem ein weitestgehend trockenes Pulver mit einem maximalen Wassergehalt von 5 Gew.-% mit einer Hydrogenperoxid-Lösung gemischt und bei 50 bis 150°C abgebaut wird.

Gemäß der GB-B-953 944 wird die Reduktion der Viskosität wasserlöslicher, nicht-ionischer Celluloseether im trockenen oder befeuchteten Zustand durch Umsetzung mit H₂O₂ bei erhöhten Temperaturen erreicht.

Die DE-A-198 54 770 beschreibt ein Verfahren zur Depolymerisierung feuchter Celluloseether bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 125°C durch Besprühen mit einer Wasserstoffperoxidlösung.

Der oxidative Abbau von Celluloseethern führt jedoch in der Regel wegen der vergleichsweise großen Einsatzmenge an Oxidationsmittel oder alternativ unverhältnismäßig langen Reaktionszeiten bei unselektiver Kettenspaltung zur Bildung zahlreicher, auch oxidierter Nebenprodukte, welche die Reinheit des Produktes vermindern.

Einfache, funktionsgruppenneutrale, hydrolytische Abbauverfahren mit anorganischen oder organischen Säuren werden zum Beispiel in der US-A-1 679 943, der US-A-1 943 461, der EP-A-0 497 985 und der EP-A-0 210 917 beschrieben.

Gemäß der US-A-1 943 461 werden die vorgemahlten Celluloseether mit einem Vielfachen ihres Gewichtes an verdünnten Säuren oder deren Mischungen (Konzentration: 0,5 bis 5 Gew.-%) in einem geschlossenen Druckkessel für 20 bis 60 Minuten bei 0,7 bis 5,2 bar Druck und Temperaturen von 115 bis 160°C abgebaut. In der US-A-1 679 943 wird der Abbau von Celluloseethern mit unterschiedlichen Säuregemischen beschrieben, wobei weder ein Druckkessel noch eine erhöhte Temperatur benötigt wird. Insbesondere bei Raumtemperatur resultieren jedoch sehr lange Reaktionszeiten, die im Bereich von mehreren Tagen liegen können.

Gemäß der EP-A-0 497 985 werden Zellstoffe mit niedriger Kupferzahl zu Celluloseethern umgesetzt und diese gewaschen, getrocknet, gemahlen und bei einer Temperatur von etwa 70°C mit einer 0,5 gew.-%igen wässrigen HCl-Lösung versetzt. Die resultierenden Celluloseether weisen sehr niedrige Viskositäten auf (< 20 mPas, 2,0 %ig bei 20°C).

Ein ähnliches Verfahren wird in der EP-A-0 210 917 beschrieben. Dort wird ein Celluloseetherpulver, das 3 bis 8 Gew.-% Wasser enthält, mit 0,1 bis 1 Gew.-% einer wässrigen HCl-Lösung bei 40 bis 85°C abgebaut.

Insbesondere der Abbau zu niedrigstviskosen Produkten kann auch durch den Einsatz von HCl als Gas erreicht werden. Derartige Verfahren werden zum Beispiel in der US-A-3 391 135, der US-A-4 061 859 und der WO 00/32637 beschrieben.

Die US-A-3 391 135 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Celluloseethern mit Lösungsviskositäten von weniger als 10 mPas (2,0 %ig bei 20°C) aus höherviskosen Celluloseether-Pulvern mit Wassergehalten kleiner 5 Gew.-% bei 30 bis 80°C. Überschüssiges HCl-Gas wird entfernt und der Celluloseether dann durch Untermischen einer schwachen Base neutralisiert.

Gemäß der US-A-4 061 859 werden Celluloseether als trockene Pulver, mit einem Wassergehalt von 0,01 bis 5 Gew.-%, mit Halogenwasserstoff bei 15 bis 80°C abgebaut und dann durch Untermischen von Natriumbicarbonat oder Einleiten von Ammoniakgas neutralisiert. Die Bleichung des gewonnenen Materials wird mit Schwefeldioxidgas erreicht, mit dem das abgebaute Material nach der Depolymerisierungsstufe in Kontakt gebracht wird. Mit diesem Verfahren können Celluloseether zu niedrigstviskosen Produkten abgebaut werden, deren Anfangsviskosität mehrere Hunderttausend mPas betragen hat. Die der Depolymerisation nachgeschaltete Bleichstufe ermöglicht eine Farbaufhellung der Produkte, bedeutet aber einen zusätzlichen Verfahrensschritt.

In der WO 00/32637 werden Celluloseether unter ständiger Bewegung bei 50 bis 130°C mit Säuren mit dem Ziel der Depolymerisation in Kontakt gebracht.

Der hydrolytische Abbau ist funktionsgruppenneutral und kann zur Produktion niedrigstviskoser Produkte eingesetzt werden. Problematisch ist jedoch generell die Färbung der Produkte, ebenso wie die Bildung von braun-schwarzen Produktklumpen. Diese werden vor allem durch ungleichmäßige Verteilung des Wassers und der Konzentration der Säure in stark wasserhaltigen, verklebten Bereichen gebildet. Ein nachgeschalteter Bleichschritt ist häufig notwendig, um nicht gefärbte Produkte zu erhalten. Dabei werden entweder Oxidationsmittel in Mengen eingesetzt, die den Anteil oxidierter Produktbestandteile signifikant erhöhen, oder durch die Einführung stickstoff- oder schwefelhaltiger Verbindungen werden zusätzlich neue Nebenprodukte erzeugt.

Eine Kombination aus sauer-hydrolytischem und oxidativem Abbau in konzentriertem, wässrigen Slurry wird in der DE-A-199 41 893 beschrieben. Dabei wird mit einem Wasserüberschuß in einem Zwei-Phasen-System (fest/ flüssig) gearbeitet. Das Gewichtsteile-Verhältnis von Wasser (Slurry-Medium) zu Celluloseether beträgt jedoch maximal 10:1. Man erhält nach diesem Verfahren weitgehend uniforme, salzarme Celluloseether von hohem Weißgrad, allerdings bei verminderter Ausbeute von ca. 80 bis 96 %. Die nachträgliche Abtrennung des depolymerisierten Celluloseethers vom Slurrymedium sowie die notwendige

Trocknung und Mahlung des abgebauten Materials sind aufgrund des hohen Wasserrückhaltevermögens, der großen Thermoplastizität und der starken Klebrigkeit der depolymerisierten Produkte sehr schwierig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Depolymerisierung von Celluloseethern bereitzustellen, das nicht die genannten Nachteile des Standes der Technik aufweist. Insbesondere wurde nach Möglichkeiten gesucht, niedrigstviskose Celluloseether (≤ 50 mPas), die neben möglichst geringen Mengen oxidierter Bestandteile einen hohen Weißgrad besitzen, aus höherviskosen Celluloseethern (> 50 mPas bis mehrere 100000 mPas) in quantitativer Ausbeute herzustellen. Ferner sollte die bei den niedrigstviskosen Produkten problematische Trocknung und Mahlung vermieden werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Depolymerisierung von Celluloseethern durch sauer-oxidativen Abbau, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der gemahlene und getrocknete Celluloseether mit gasförmiger Säure begast oder mit der Lösung einer Säure besprüht wird, sowie mit einem Oxidationsmittel oder einer Lösung eines Oxidationsmittels in Kontakt gebracht wird, dass er bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 120°C über eine Zeitdauer im Bereich von 0,01 bis 10 Stunden depolymerisiert wird und anschließend die Säure durch Zugabe einer Base neutralisiert wird, wobei der Wassergehalt des Reaktionsgemisches während der Depolymerisation 10 Gew.-% nicht überschreiten darf.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch Kombination von saurem und oxidativem Abbau bei Celluloseether-Pulvern mit einem Wassergehalt von unter 10 Gew.-% Weißgrade erzielt werden, wie sie ohne den gleichzeitigen Einsatz von sauren und oxidierenden Reagenzien nicht erreicht werden können. Neben einer effizienten Depolymerisierung bei geringem Säureeinsatz führt die Kombination mit geringen Mengen eines Oxidationsmittels zu einer Erhöhung des Weißgrades der depolymerisierten Produkte unter Begrenzung des Anteils an oxidierten Nebenbestandteilen.

Da der Abbau an fertig konfektioniertem Celluloseether mit einem Wassergehalt von unter 10 Gew.-% durchgeführt wird, ist eine nachträgliche Trocknung und Mahlung/Siebung des Materials nicht notwendig. Man erhält den depolymerisierten Celluloseether in quantitativer Ausbeute. Der Vorteil gegenüber dem in der DE-A-199 41 893 beschriebenen Verfahren liegt also insbesondere in der quantitativen Ausbeute an depolymerisiertem Produkt, der Vermeidung von belastetem Abwasser, dem deutlich verminderten Säureeinsatz sowie der entfallenden, problematischen Trocknung und Mahlung des depolymerisierten Celluloseethers.

Als Celluloseether können erfindungsgemäß alle bekannten Celluloseether eingesetzt werden, die heißwasser-flockbar sind und damit mit Wasser einer Temperatur oberhalb ihres Flockpunktes von Salz befreit werden können.

Bevorzugt sind Alkylcellulosen, wie z.B. Methyl-, Ethyl- und Propylcellulose, sowie Mischether derselben, wie z.B. Hydroxyethylmethyl-, Hydroxypropylmethyl-, Ethylhydroxyethyl- und Ethylmethylcellulose.

Der Polymerisationsgrad sowie die Viskosität der einzusetzenden Celluloseether ist nicht beschränkt. Als hochviskose Ausgangsmaterialien für die Depolymerisierung werden jedoch vorzugsweise Celluloseether verwendet, deren Viskosität in 2,0 %iger wässriger Lösung mehr als 50 mPa's beträgt.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Celluloseether eingesetzt, die durch a) Alkalisierung einer Cellulose mit 0,5 bis 10 Moläquivalenten Alkali, b) Veretherung der erhaltenen Alkalicellulose mit Veretherungsmitteln, c) Reduktion des Salzgehaltes auf unter 0,5 Gew.-% durch Auswaschen des Celluloseethers mit Wasser einer Temperatur oberhalb des Flockpunktes des Celluloseethers und Abtrennung des Feststoffes von der Salzlösung durch Zentrifugation oder Filtration, so dass der Wassergehalt im Feststoff im Bereich von 25 bis 80 Gew.-% liegt, und

d) Gleichzeitiges Trocknen und Mahlen des feuchten Celluloseethers bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 120°C mit Hilfe einer Mahltrocknungsapparatur, so dass ein Feuchtigkeitsgehalt von unter 10 Gew.-% resultiert, erhalten werden.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber herkömmlichen Verfahren beruht auf der Tatsache, dass als Ausgangszellstoffe auch Holzzellstoffe mit niedrigem α -Cellulosegehalt verwendet werden können und trotzdem Produkte mit hohem Weißgrad resultieren. Ist nämlich der α -Cellulosegehalt zu niedrig, was insbesondere bei Holzzellstoffen geringer Qualität der Fall ist, erhält man mit Verfahren gemäß dem Stand der Technik in der Regel gefärbte Produkte. Die Färbung ist umso intensiver, je niedriger die Viskosität des depolymerisierten Celluloseethers ist. Zwar ist es möglich, dieses Problem bei Verfahren nach dem Stand der Technik zu minimieren, indem Linterszellstoffe mit hohem α -Cellulosegehalt (> 99 %) eingesetzt werden, diese sind jedoch teuer und erniedrigen die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Erfindungsgemäß werden vorzugsweise Zellstoffe mit einem α -Cellulosegehalt von 90 bis 99,9 % verwendet werden, besonders bevorzugt aber Zellstoffe mit einem Gehalt von 95 bis 98 %.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden durch das erfindungsgemäße Verfahren niedrigstviskose Celluloseether hergestellt, die Höppler-Viskositäten, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C von ≤ 50 mPa·s aufweisen.

Geeignet als Säuren für den hydrolytischen Abbau sind sowohl Mineralsäuren als auch organische Säuren sowie Gemische derselben. Bevorzugt sind jedoch Mineralsäuren.

Als Mineralsäuren werden vorzugsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure sowie Phosphorsäure eingesetzt. Es können aber auch Gemische derselben verwendet werden.

Als starke organische Säuren werden vorzugsweise Trifluoressigsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Phthalsäure, Maleinsäure sowie Benzoesäure eingesetzt. Es können aber auch Gemische derselben verwendet.

Die eingesetzte Säuremenge liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 2 Gew.-% reine Säure, bezogen auf die eingesetzte Menge Celluloseether. Besonders bevorzugt werden jedoch weniger als 1 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% Säure eingesetzt. Es werden bevorzugt Säuren eingesetzt, deren $pK_s < 5,0$ ist.

Das Begasen des Celluloseethers mit der gasförmigen Säure bzw. das Besprühen mit der Säurelösung erfolgt dabei vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 120°C.

Als Oxidationsmittel werden vorzugsweise Wasserstoffperoxid sowie deren Salze, andere Peroxoverbindungen, wie z.B. Natriumperoxosulfat, Ozon, Perborate (auch in Kombination mit Aktivatoren wie z.B. TAED), Natriumchlorit, Halogene, Halogenoxide sowie andere, zur Bleichung verwendete, Verbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Ozon (O_3).

Wird als Oxidationsmittel nämlich Wasserstoffperoxid verwendet, so zersetzt sich dieses im Verlauf der Reaktion rückstandsfrei zu Wasser und Sauerstoff. Es werden keine weiteren Nebenprodukte gebildet, die die Einsetzbarkeit der depolymerisierten Celluloseether beschränken. Dies ist besonders wichtig, da die Produkte in großem Umfang im Pharma- und Lebensmittelbereich eingesetzt werden. Für Ozon gelten ähnliche Überlegungen bezüglich der Rückstandsfreiheit.

Die Oxidationsmittel werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf den Celluloseether, eingesetzt.

Der erfindungsgemäße, sauer-katalysierte, hydrolytisch-oxidative Abbau wird vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 120°C durchgeführt. Besonders bevorzugt sind Temperaturen im Bereich von 60 bis 110°C.

Der erfindungsgemäße, sauer-katalysierte, hydrolytisch-oxidative Abbau wird vorzugsweise bei Drücken im Bereich von 100 bis 1030 mbar durchgeführt. Besonders bevorzugt sind Drücke im Bereich von 950 bis 1030 mbar.

Wässrige Lösungen der abgebauten Celluloseether weisen im allgemeinen durch Generierung saurer Gruppen am Celluloseether-Grundgerüst schwach saure pH-Werte auf. Der pH-Wert solcher Lösungen kann auf einen weitgehend neutralen pH-Wert von 5,5 bis 8,0 eingestellt werden, indem man nach der Depolymerisierung mindestens ein basisches Salz, wie zum Beispiel Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, zumischt. Das mindestens eine basische Salz wird dabei vorzugsweise als Pulver zugesetzt und zwar in Mengen von 0,1 bis 2,0, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,0, Moläquivalenten, bezogen auf die eingesetzte Säuremenge.

Die Viskosität der resultierenden Produkte kann im wesentlichen über die eingesetzten Mengen an Säure und Oxidationsmittel, die Reaktionszeit sowie die Reaktionstemperatur eingestellt werden und ist sehr gut reproduzierbar.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben, ohne dadurch jedoch beschränkt zu werden.

Die Viskositäten der in den Beispielen hergestellten Celluloseether werden, sofern nichts anderes angegeben ist, in wässriger Lösung (2,0 %ig, bezogen auf den reinen Celluloseether, bei 20°C) mit einem Höppler-Kugelfall-Viskosimeter der Firma Haake gemessen.

Die angegebenen Säuremengen beziehen sich auf Gew.-% reine HCl, bezogen auf die eingesetzte Menge Celluloseether. Die angegebenen Mengen Oxidationsmittel (H_2O_2) beziehen sich ebenfalls auf Gew.-% reines H_2O_2 , bezogen auf die eingesetzte Menge Celluloseether.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung eines hochviskosen Celluloseethers

2,7 kg eines Holzzellstoffes mit ca. 3 Gew.-% Feuchte wurden in einem Reaktor mit liegender Mischerwelle in 11,5 kg Dimethylglykol unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und 0,23 kg Wasser sowie 1,87 kg einer konzentrierten Natronlauge (49,6 %ig) zugegeben. Nach 30 Minuten wurden 0,56 kg Propylenoxid zugegeben, das Gemisch auf 80°C erhitzt und bei dieser Temperatur für 60 Minuten gehalten. Es wurden dann weitere 4,3 kg 49,6 %ige Natronlauge und 3,67 kg Methylchlorid zugegeben, auf 100°C erhitzt und für 60 Minuten bei dieser Temperatur umgesetzt. Nach beendeter Umsetzung wurde das Dimethylglykol unter reduziertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt mit mehreren Portionen kochendem Wasser (insgesamt 100 kg), ausgewaschen und jeweils vom Slurry abgetrennt. Die Restfeuchte betrug bei der Abtrennung des Feststoffes vom Slurry ca. 55 bis 65 Gew.-%, der Restsalzgehalt nach dem letzten Auswaschungsschritt 0,1 Gew.-%. Das so erhaltene Material wurde auf einer Pallmann-Mühle des Typs PPSR, die auf 80°C vorgeheizt ist, gemahlen und gleichzeitig getrocknet, so dass ein feinkörniges Celluloseetherpulver anfiel, dessen Restfeuchte ca. 1 bis 3 Gew.-% betrug. Der OCH_3 -Gehalt betrug 29,7 %, der OC_3H_6 -Gehalt 10,2 % und die Viskosität 2600 mPa·s, gemessen an einer 1,9 %igen wässrigen Lösung.

Depolymerisation des hochviskosen Celluloseethers des Beispiels 1 zu niedrigstviskosen Celluloseethern:

Vergleichsbeispiel 2a

100 g des Celluloseetherpulvers aus Beispiel 1 wurden, unter Berücksichtigung des schon enthaltenen Wassers, mit 0,25 Gew.-% HCl in Form einer wässrigen Lösung besprüht, so dass der Gesamtwassergehalt des Systems 5,0 Gew.-% betrug. Das Material wurde in einen Glasbehälter überführt und für 2 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 110°C in ständiger Bewegung gehalten. Nach der Depolymerisation wurde mit der 0,7 fachen Moläquivalentmenge Natriumcarbonat,

bezogen auf die Menge zugesetzter HCl, versetzt und nochmals für wenige Minuten vermischt.

Es resultierte ein niedrigstviskoser Celluloseether mit den in Tabelle 1 angegebenen Kenndaten.

Beispiel 2b

100 g des Celluloseetherpulvers aus Beispiel 1 wurden, unter Berücksichtigung des schon enthaltenen Wassers, mit 0,25 Gew.-% HCl in Form einer wässrigen Lösung und danach mit einer verdünnten H_2O_2 -Lösung (0,7 g reines H_2O_2) besprüht, so dass der Gesamtwassergehalt des Systems 5,0 Gew.-% betrug. Das Material wurde in einen Glasbehälter überführt und für 2 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 110°C in ständiger Bewegung gehalten. Nach der Depolymerisation wurde mit der 0,7-fachen Moläquivalentmenge Natriumcarbonat, bezogen auf die Menge zugesetzter HCl, versetzt und nochmals für wenige Minuten vermischt.

Es resultierte ein niedrigstviskoser Celluloseether mit den in Tabelle 1 angegebenen Kenndaten.

Vergleichsbeispiel 3a

100 g des Celluloseetherpulvers aus Beispiel 1 wurden, unter Berücksichtigung des schon enthaltenen Wassers, mit 0,5 Gew.-% HCl in Form einer wässrigen Lösung besprüht, so dass der Gesamtwassergehalt des Systems 5,0 Gew.-% betrug. Das Material wurde in einen Glasbehälter überführt und für 3 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 100°C in ständiger Bewegung gehalten. Nach der Depolymerisation wurde mit der 0,7 fachen Moläquivalentmenge Natriumcarbonat, bezogen auf die Menge zugesetzter HCl, versetzt und nochmals für wenige Minuten vermischt.

Es resultierte ein niedrigstviskoser Celluloseether mit den in Tabelle 1 angegebenen Kenndaten.

Beispiel 3b

100 g des Celluloseetherpulvers aus Beispiel 1 wurden, unter Berücksichtigung des schon enthaltenen Wassers, mit 0,5 Gew.-% HCl in Form einer wässrigen Lösung und danach mit einer verdünnten H_2O_2 -Lösung (1,05 g reines H_2O_2) besprüht, so dass der Gesamtwassergehalt des Systems 5,0 Gew.-% betrug. Das Material wurde in einen Glasbehälter überführt und für 3 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 100°C in ständiger Bewegung gehalten. Nach der Depolymerisation wurde mit der 0,7 fachen Moläquivalentmenge Natriumcarbonat, bezogen auf die Menge zugesetzter HCl, versetzt und nochmals für wenige Minuten vermischt.

Es resultierte ein niedrigstviskoser Celluloseether mit den in Tabelle 1 angegebenen Kenndaten.

Tabelle 1

Bsp.- Nr.	HCl (rein) [Gew.-%]	H_2O_2 (rein) [Gew.-%]	Endviskosität 2,0 %ig [mPa·s]	Weißgrad Pulver ¹⁾	Färbung der Lösung ²⁾
2a	0,25	-	35	77	0,09
2b	0,25	0,7	35	83	0,04
3a	0,5	-	3	60	0,24
3b	0,5	1,05	3	71	0,09

Bestimmungsmethoden:¹⁾ Weißgrad Pulver.

Grundlage der Messung ist DIN 5033; Messung mit Color Tester LFM1 der Fa. Dr. Lange gegen Emaille-Weißstandard (Einstellung: 82,7 % Remission) durch Messung der Remission bei definierter Wellenlänge, Blaufilter (447 nm), Normallichtart C; Reproduzierbarkeit +/- 0,5.

Wegen des farbaufhellenden Effektes bei der Verschiebung der Korngrößenverteilung zu kleineren Werten dürfen nur Produkte vergleichbarer Korngrößenverteilungen in Bezug auf den Weißgrad direkt miteinander verglichen werden.

2) Färbung der Lösung:

Messung mit UV-/VIS-Spektralphotometer CADAS 100 der Fa. Dr. Lange, 2,0 gew.-%ige Lösung des Celluloseethers in Wasser, Küvettendicke 2 cm durch Messung der Extinktion bei 415 und 578 nm (20°C) und Bildung der Differenz. Je größer der Wert, desto gelber die Lösung. Die Färbung der Lösung ist von der Korngrößenverteilung des Pulvers unabhängig. Sie wird jedoch umso intensiver, je stärker das Material depolymerisiert ist. Aus diesem Grund sollten nur Celluloseether vergleichbarer Viskosität bei gleicher Konzentration miteinander verglichen werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Depolymerisierung von Celluloseethern durch sauer-oxidativen Abbau, dadurch gekennzeichnet, dass der gemahlene und getrocknete Celluloseether mit gasförmiger Säure begast oder mit der Lösung einer Säure besprüht wird, sowie mit einem Oxidationsmittel oder einer Lösung eines Oxidationsmittels in Kontakt gebracht wird, dass er bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 120°C über eine Zeitdauer im Bereich von 0,01 bis 10 Stunden depolymerisiert wird und dass anschließend die Säure durch Zugabe einer Base neutralisiert wird, wobei der Wassergehalt des Reaktionsgemisches während der Depolymerisation 10 Gew.-% nicht überschreiten darf.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Celluloseether Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Hydroxyethylmethyl-, Hydroxypropylmethyl-, Ethylhydroxyethyl- oder Ethylmethylcellulose eingesetzt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Celluloseether eingesetzt werden, die durch
 - a) Alkalisierung einer Cellulose mit 0,5 bis 10 Moläquivalenten Alkali,
 - b) Veretherung der erhaltenen Alkalicellulose mit Veretherungsmitteln,
 - c) Reduktion des Salzgehaltes auf unter 0,5 Gew.-% durch Auswaschen des Celluloseethers mit Wasser einer Temperatur oberhalb des Flockpunktes des Celluloseethers und Abtrennung des Feststoffes von der Salzlösung durch Zentrifugation oder Filtration, so dass der Wassergehalt im Feststoff im Bereich von 25 bis 80 Gew.-% liegt, und
 - d) Gleichzeitiges Trocknen und Mahlen des feuchten Celluloseethers bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 120°C mit Hilfe einer Mahltrocknungsapparatur, so dass ein Feuchtigkeitsgehalt von unter 10 Gew.-% resultiert, erhalten werden.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) eine Cellulose mit einem α -Cellulosegehalt von 90 bis 99,9 % eingesetzt wird.
5. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der depolymerisierte Celluloseether eine Höppler-Viskosität, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C, von $\leq 50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ aufweist.
6. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Säuren Mineralsäuren und/oder organische Säuren eingesetzt werden.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Mineralsäuren Salz-, Schwefel-, Salpeter- und/oder Phosphorsäure eingesetzt werden.
8. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Säuren Trifluoressigsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Phthalsäure, Maleinsäure und/oder Benzoesäure eingesetzt werden.
9. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 2 Gew.-% reine Säure, bezogen auf den eingesetzten Celluloseether, eingesetzt wird.
10. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Peroxoverbindungen, Ozon, Perborate, Natriumchlorit, Halogene und/oder Halogenoxide eingesetzt werden.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid eingesetzt wird.

12. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Ozon eingesetzt wird.
13. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den Celluloseether, eingesetzt wird.
14. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der sauer-katalysierte, hydrolytisch-oxidative Abbau bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 120°C durchgeführt wird.
15. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der sauer-katalysierte, hydrolytisch-oxidative Abbau bei Drücken im Bereich von 100 bis 1030 mbar durchgeführt wird.
16. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Depolymerisation 0,1 bis 2,0 Moläquivalente mindestens eines basischen Salzes, bezogen auf die eingesetzte Säuremenge, zugegeben werden.
17. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass als basisches Salz Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/09319

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08B11/20 C08B15/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 061 859 A (CHENG WEN-JIU) 6 December 1977 (1977-12-06) cited in the application column 2, line 7 -column 3, line 18; examples 1-5	1,2,5-7, 9,13-17
Y	DE 199 41 893 A (CLARIANT GMBH) 8 March 2001 (2001-03-08) cited in the application *Ansprüche* page 3, line 64 - line 65	1-17
Y	US 3 391 135 A (SHUNICHI KOYANAGI ET AL) 2 July 1968 (1968-07-02) cited in the application column 2, line 36 -column 3, line 57 --- -/--	1-17
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </div> <div style="flex: 1;"> *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center;">27 November 2002</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center;">04/12/2002</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center;">Gerber, M</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/09319

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>WO 00 32637 A (DOW CHEMICAL CO) 8 June 2000 (2000-06-08) cited in the application page 6, line 13 -page 7, line 22; claims 1-3</p> <p>-----</p>	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/09319

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4061859	A	06-12-1977	BE 855674 A1	14-12-1977
			BR 7703824 A	18-04-1978
			CA 1065312 A1	30-10-1979
			DE 2726780 A1	15-12-1977
			GB 1578575 A	05-11-1980
			JP 1344102 C	29-10-1986
			JP 52152985 A	19-12-1977
			JP 60009041 B	07-03-1985
			NL 7706458 A	16-12-1977
DE 19941893	A	08-03-2001	DE 19941893 A1	08-03-2001
			WO 0118062 A1	15-03-2001
			EP 1237931 A1	11-09-2002
US 3391135	A	02-07-1968	JP 48041037 B	04-12-1973
			GB 1122006 A	31-07-1968
WO 0032637	A	08-06-2000	US 2001007028 A1	05-07-2001
			AU 6511799 A	19-06-2000
			EP 1141029 A1	10-10-2001
			JP 2002531594 T	24-09-2002
			WO 0032637 A1	08-06-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09319

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08B11/20 C08B15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 061 859 A (CHENG WEN-JIU) 6. Dezember 1977 (1977-12-06) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 7 - Spalte 3, Zeile 18; Beispiele 1-5	1,2,5-7, 9,13-17
Y	DE 199 41 893 A (CLARIANT GMBH) 8. März 2001 (2001-03-08) in der Anmeldung erwähnt *Ansprüche* Seite 3, Zeile 64 - Zeile 65	1-17
Y	US 3 391 135 A (SHUNICHI KOYANAGI ET AL) 2. Juli 1968 (1968-07-02) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 36 - Spalte 3, Zeile 57 --- -/-	1-17

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

27. November 2002

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

04/12/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gerber, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09319

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>WO 00 32637 A (DOW CHEMICAL CO) 8. Juni 2000 (2000-06-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 13 -Seite 7, Zeile 22; Ansprüche 1-3</p>	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09319

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4061859 A	06-12-1977	BE 855674 A1	14-12-1977
		BR 7703824 A	18-04-1978
		CA 1065312 A1	30-10-1979
		DE 2726780 A1	15-12-1977
		GB 1578575 A	05-11-1980
		JP 1344102 C	29-10-1986
		JP 52152985 A	19-12-1977
		JP 60009041 B	07-03-1985
		NL 7706458 A	16-12-1977
DE 19941893 A	08-03-2001	DE 19941893 A1	08-03-2001
		WO 0118062 A1	15-03-2001
		EP 1237931 A1	11-09-2002
US 3391135 A	02-07-1968	JP 48041037 B	04-12-1973
		GB 1122006 A	31-07-1968
WO 0032637 A	08-06-2000	US 2001007028 A1	05-07-2001
		AU 6511799 A	19-06-2000
		EP 1141029 A1	10-10-2001
		JP 2002531594 T	24-09-2002
		WO 0032637 A1	08-06-2000